

⑤

Int. Cl. 2:

C 25 B 11/06

①

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

H 01 M 4/

H 01 M 4/

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentlich

DT 25 49 083 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

25 49 083

⑫

Aktenzeichen:

P 25 49 083.9

⑬

Anmeldetag:

3. 11. 75

⑭

Offenlegungstag:

5. 5. 77

⑮

Unionspriorität:

⑲ ⑳ ㉑

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffelektroden, insbesondere für Brennstoffzellen

⑰

Anmelder:

Meier, Hans, Prof. Dr., 8600 Bamberg

⑱

Erfinder:

Meier, Hans, Prof. Dr.; Tschirwitz, Ulrich, Dr.;
Zimmerhackl, Erwin, Dr.; Albrecht, Wolfgang, Dr.; 8600 Bamberg

DT 25 49 083 A 1

Patentansprüche

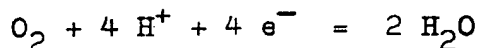
1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden, die vorzugsweise für die Elektroreduktion von Sauerstoff im sauren Elektrolyten geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß linear und flächig vernetzte polymere Eisenphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als aktive Katalysatoren nach Aufbringen auf eine oberflächenreiche Trägerkohle mit einem hydrophobierten, basische Oberflächengruppen tragenden Kohlepulver in Wechselwirkung gebracht werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte polymere Kobaltphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als Elektrokatalysatoren verwendet werden.
3. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen vernetzter polymerer Eisen- und Kobaltphthalocyanine hoher Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität als Elektrokatalysatoren verwendet werden.
4. Verfahren zur Herstellung von Elektroden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte polymere Phthalocyanine mit zwei oder mehreren verschiedenen Zentralmetallen pro Makromolekül, die hohe Leitfähigkeit, Säureresistenz und Katalaseaktivität aufweisen, als Elektrokatalysatoren verwendet werden.

Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffelektroden,
insbesondere für Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Kathoden, insbesondere für Brennstoffzellen, die mit Sauerstoff oder Luft in sauren Elektrolytlösungen betrieben werden können. Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung platinmetallfreier Kathoden, die in sauren Elektrolytlösungen bei langer Belastung ihre Aktivität beibehalten.

Für die elektrochemische Reduktion des Sauerstoffs werden bereits eine Reihe von Elektroden beschrieben, die wesentliche Anforderungen für den technischen Betrieb erfüllen: Eine für die Zufuhr des Sauerstoffs genügende Porosität, ein zur Verhinderung von Elektrolyteinbrüchen hinreichend hydrophobes Verhalten, eine durch entsprechende Katalysatoren - meist Platin bzw. Platinmetall-Legierungen - bedingte hohe katalytische Aktivität sowie eine für den Elektronenaustausch in der Kathode ausreichende elektrische Leitfähigkeit.

Da der allgemeine Einsatz von Platin bzw. Platinmetall-Legierungen zur Beschleunigung der kathodischen Zellreaktion



in den zur Vermeidung einer Carbonatisierung angestrebten sauren Elektrolytlösungen unwirtschaftlich ist und andere Metallkatalysatoren korrodieren, wurde metallorganischen

Katalysatoren (Metallphthalocyaninen, Porphyrin-Metallchelaten u.a.) in den letzten Jahren zunehmendes Interesse entgegengebracht.

Zum einen ging dies auf biochemische Erkenntnisse zurück, nach denen im menschlichen Organismus gerade Metallchelate mit Porphyrinstruktur für die Reduktion des Sauerstoffs entscheidend sind. Zum anderen sprachen auch die unter dem katalytischen Einfluß von Metallchelaten bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs in alkalischen bzw. sauren Elektrolytlösungen erreichten Stromdichten für den elektrochemischen Einsatz organischer Katalysatoren (vgl.

US Patent 3.410.727, Allis-Chalmers; französisches Patent 1.538.821, Bosch; französisches Patent 1.591.825, Siemens; Offenlegungsschrift 2.052.955 und 2.049.008, Battelle; Offenlegungsschrift 2.046.354, BASF).

Die Einsatzmöglichkeit der organische Katalysatoren enthaltenden Sauerstoffkathoden ist jedoch verhältnismäßig gering, insbesondere wenn Sauerstoff in sauren Elektrolytlösungen (z.B. in 6n H_2SO_4) über lange Zeit kathodisch reduziert werden soll. Die elektrochemische Aktivität der Sauerstoffkathoden nimmt nämlich bei Langzeitbelastung in verhältnismäßig kurzer Zeit ab, wobei in der Literatur den mit besonders aktiven organischen Elektrokatalysatoren aufgebauten Elektroden die geringste Stabilität zugeschrieben wird (vgl. F. Beck, Berichte der Bunsengesellschaft 77, 363, 1973).

Es wurde nun gefunden, daß die Stabilität der mit polymeren Eisen-Phthalocyaninen katalysierten Sauerstoffkathoden zu verbessern ist, indem

(a) die für die Elektrokatalyse wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften (Katalaseaktivität, Leitfähigkeit, Säureresistenz, katalytische Aktivität der Sauerstoffreduktion) des polymeren Eisen-Phthalocyanins durch chemische Änderungen des Polymergerüsts optimiert werden, und

(b) der optimierte Eisen-Phthalocyaninkatalysator in eine elektronisch leitende poröse Elektrode eingebaut wird, die durch ihren Aufbau eine Dauerbelastung begünstigt.

Zwischen Katalaseaktivität und Leitfähigkeit einerseits, katalytischer Aktivität der elektrochemischen Sauerstoffreduktion und Langzeitstabilität von Sauerstoffelektroden andererseits wird an Phthalocyaninen ein Zusammenhang gefunden, durch den wichtige Bedingungen der Katalysatoren für den Einbau in Sauerstoffkathoden festgelegt werden:

1. eine hohe Säurestabilität
2. eine große spezifische Leitfähigkeit, bei der auch ein hoher Defektelektronenanteil beteiligt sein muß
3. eine hohe Katalaseaktivität
4. eine hohe katalytische Aktivität der Sauerstoffreduktion.

Bei den in der Erfindung behandelten Katalysatoren wurde davon ausgegangen, daß die angeführten Bedingungen mit polymeren Eisenphthalocyaninen zu erreichen sind, die durch Monomerverknüpfung über gemeinsame Phenylringe gebildete lineare oder netzähnliche Makromoleküle enthalten. Für diesen Polymertyp ist nämlich eine ausgeprägte Delokalisation der π -Elektronen diskutierbar, die sich auf die Säureresistenz und Leitfähigkeit auswirken kann. Die Synthese erfolgte dabei unter Zugrundelegung der für Metall-Polyphthalocyanine bekannten Vorschriften (z.B. der Vorschrift von W.C. Drinkard und J.C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4795, 1959, für Kupfer-Polyphthalocyanin), die ausgehend von Pyromellithsäureanhydrid oder Tetracyanobenzol in der Schmelze oder in der Lösung mit Harnstoff, einem Eisensalz und mit einem oder ohne Katalysator zu den Polymeren führen. Die Vernetzung und damit die Struktur und Größe der Makromoleküle wurde durch Änderung der Syntheseparameter (wie Temperatur, Reaktionszeit, Temperung im Vakuum, Kon-

zentration der Ausgangsprodukte, Reaktionskatalysatoren) gelenkt. Zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangsprodukte und während der Synthese entstandener Zwischenprodukte wurde außerdem jeweils ein aus mehreren Schritten bestehender Reinigungsprozess der Rohprodukte angeschlossen, der u.a. eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, eine Vakuumsublimation bei 10^{-1} bis 10^{-2} Torr sowie eine Umfällung aus konzentrierter Schwefelsäure einbezog.

Die so erhaltenen reinen polymeren Eisenphthalocyanine zeichnen sich durch eine im Vergleich zu entsprechenden Monomeren hohe Säureresistenz, Katalaseaktivität und Leitfähigkeit aus.

In entsprechender Weise konnten auch polymere Kobaltphthalocyanine synthetisiert werden, die eine hohe Säureresistenz, Katalaseaktivität und Leitfähigkeit besitzen.

Sowohl zur Optimierung der katalytischen Wirkung der polymeren Eisenphthalocyanine als auch im Hinblick auf einen brauchbaren Einsatz bei Dauerbelastung sind beim Aufbau der Sauerstoffkathoden mehrere Bedingungen einzuhalten:

1. Der organische Katalysator muß in enger Verbindung zu einem oberflächenreichen und durch basische Oberflächengruppen gekennzeichneten Kohleträger stehen, da sich durch die Vergrößerung der aktiven Fläche und durch eine - z.B. mößbauerspektroskopisch erkennbare - elektronische Wechselwirkung zwischen Phthalocyanin und Kohle die katalytische Aktivität erhöhen läßt und außerdem durch den Wechselwirkungseffekt die Stabilität im sauren Elektrolyten verbessert werden kann.
2. Bei Dauerbelastung muß die zwischen Phthalocyaninkatalysator, Elektrolyt und Gasphase an den Elektrolytmenisken der Elektrodenporen bestehende Reaktions-

zone unverändert bleiben.

3. Zur Gewährleistung eines ungestörten Elektronenaustausches zwischen Träger, Phthalocyaninkatalysator und Sauerstoff muß die Kathode eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Die an die Sauerstoffkathode gestellten Anforderungen lassen sich gemäß vorliegender Erfindung dadurch erhalten, daß bei der Herstellung wie folgt verfahren wird:

(a) Abscheidung der erfindungsgemäßen polymeren Eisenphthalocyanin-Katalysatoren hoher Katalaseaktivität, Leitfähigkeit usw. auf einen oberflächenreichen Kohleträger (mit einer spezifischen Oberfläche von etwa $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), indem in die Lösung der gereinigten Katalysatoren in konzentrierter Schwefelsäure nach Zugabe des Kohleträgers Wasser eingerührt wird.

(b) Hydrophobierung eines durch basische Oberflächengruppen gekennzeichneten Kohlepulvers (z.B. Acetogenruß) durch Anteigen der Kohle mit verdünnter Teflonsuspension und Entfernung von Feuchteresten durch Ausheizen im Vakuum.

(c) Verpressen der vermischten Anteile (a) und (b) nach Auflage eines Teflonträgers unter einem Druck von etwa 1000 kp/cm^2 .

Die nach dem beschriebenen Verfahren mit geringen Kosten herstellbaren dünnen Elektroden zeigen eine für den Einsatz in elektrochemischen Zellen ausreichende mechanische Festigkeit, die sich bei großen Abmessungen durch Einpressen eines metallischen Stütznetzes weiter verstärken läßt. Die polymere Eisenphthalocyanine enthaltenden erfindungsgemäßen Elektroden zeichnen sich außerdem durch eine hohe Aktivität bei der elektrochemischen Sauerstoffreduktion und durch eine bemerkenswerte Stabilität bei Langzeitbelastung im sauren Elektrolyten aus. Die erfin-

.7.

dungsgemäßen Kathoden übertreffen dabei die elektrochemische Aktivität und Langzeitstabilität der bisher bekannten, mit organischen Chelatkatalysatoren hergestellten Sauerstoffkathoden.

Die erfindungsgemäßen, in sauren und alkalischen Elektrolytlösungen einsetzbaren Sauerstoffelektroden sind für die Anwendung in Brennstoffzellen, die mit flüssigen und gasförmigen Brennstoffen arbeiten, sowie auch für Primär- und Sekundärbatterien, beispielsweise Metall/Luft-Batterien, geeignet.

Beispiel 1

200 mg einer 40 mg hochvernetztes Eisen-Polyphthalocyanin (Leitfähigkeit $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; Katalaseaktivität $v_0 = 75 \text{ mMol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ min}^{-1}$) enthaltenden Aktivkohle (Norit - BRX) wurden mit 200 mg Acetogenruß (der Firma Knapsack AG, Köln), der mit 0,5 ml Teflonsuspension (Verdünnung 1:50) angeteigt und getrocknet war, vermischt. Nach Verpressen der Mischung mit einer Teflonschicht (Porendurchmesser $60 \mu\text{m}$) lag eine Elektrode mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von etwa 1 mm vor.

Die Prüfung der elektrokatalytischen Aktivität der Elektrode erfolgte in einer elektrochemischen Zelle, in der das Potential der von Sauerstoff umspülten Elektrode über eine Luggin-Kapillare gegen eine reversible autogene Wasserstoff-Elektrode in 6n H_2SO_4 gemessen wurde.

Einige der ohne Korrektur des inneren Widerstands bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Potentialwerte sowie das Ruhepotential der Sauerstoffelektrode sind in der 1. Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1 Potential-Stromdichte-Messung (6n H₂SO₄, 25° C)

Potential [mV]	Stromdichte [mA/cm ²]
1005 (Ruhepotential)	0
840	20
800	40
755	60
720	80
690	100

Unter Berücksichtigung der pro cm² Elektrodenfläche wirksamen Katalysatormenge ergibt sich bei einem Potential von 690 mV (800 mV) für die kathodische Sauerstoffreduktion als Aktivität 16 A/g Kat. (7 A/g Kat.), die über der Aktivität bisher bekannter organischer Katalysatoren liegt (vgl. H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Bosch Techn. Ber. 4, 99, 1973).

Beispiel 2

Unter Verwendung eines hochvernetzten Eisen-Polyphthalocyanins mit der Leitfähigkeit $\sigma = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der Katalaseaktivität $v_0 = 56 \text{ mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ wurde analog zum Beispiel 1 eine Sauerstoffelektrode hergestellt und in die elektrochemische Zelle eingesetzt. Zur Erfassung der Langzeitstabilität in 6n H₂SO₄ wurde das Elektrodenpotential, das sich bei einer vorgegebenen Strombelastung von 20 mA/cm² einstellt, zeitlich verfolgt. Dieser Potentialverlauf ist in der 2. Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2 Potential-Zeit-Verhalten
(Stromdichte : 20 mA/cm²; 6n H₂SO₄, 25° C)

Zeit [Stunden]	Potential [mV]
50	770
100	770
200	770
300	765
400	750
500	745
600	740
800	740
1000	735

Die gemessene Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Elektroden übertrifft die Stabilität der für die kathodische Reduktion von Sauerstoff in sauren Elektrolytlösungen beschriebenen Elektroden. Beispielsweise ist Kobalt-Dibenzotetraazaannulen in einer O₂-Elektrode nur wenige Stunden aktiv (vgl. H. Jahnke, M. Schönborn und G. Zimmermann, Bosch Techn. Ber. 4, 101, 1973).